

## (12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro

PCT

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
13. Mai 2004 (13.05.2004)(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2004/039153 A1**(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: A01N 25/30,  
57/20(DE) HESS, Joachim [DE/DE]; Schillerstrasse 4, 65719  
Hofheim (DE) ZERRER, Ralf [DE/DE]; Karolingerstrasse  
10, 63791 Karlstein (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/011697

(74) Anwalt: PACZKOWSKI, Marcus; Clariant Service  
GmbH, Patente, Marken, Lizenzen, Am Unisys-Park 1,  
65843 Sulzbach (DE).(22) Internationales Anmeldedatum:  
22. Oktober 2003 (22.10.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): BR, CA, CN, ID, IL, JP,  
KR, MX, SG, US.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,  
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,  
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR)..(30) Angaben zur Priorität:  
102 50 551.9 30. Oktober 2002 (30.10.2002) DEVeröffentlicht:  
— mit internationalem Recherchenbericht(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US*): CLARIANT GMBH [DE/DE]; Brüningstrasse 50,  
65929 Frankfurt am Main (DE).Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): SCHERL, Franz,  
Xaver [DE/DE]; Lessingstrasse 72, 84508 Burgkirchen

WO 2004/039153 A1

(54) Title: PESTICIDE FORMULATIONS CONTAINING ALKOXYLATED AMINES

(54) Bezeichnung: PESTIZIDFORMULIERUNGEN ENTHALTEND ALKOXYLIERTE AMINE

(57) Abstract: The invention relates particularly to compositions containing one or several pesticides and one or several alkoxylated amines. The inventive compositions are characterized by an improved effectiveness while being economical, easy to handle, and well tolerated by humans and the environment.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft insbesondere Zusammensetzungen enthaltend ein oder mehrere Pestizide und ein oder mehrere alkoxylierte Amine. Die Zusammensetzungen zeichnen sich dadurch aus, dass sie eine verbesserte Wirksamkeit besitzen und gleichzeitig wirtschaftlich, einfach zu handhaben und für Mensch und Umwelt gut verträglich sind.

## Beschreibung

### Pestizidformulierungen enthaltend alkoxylierte Amine

5 Die Erfindung betrifft Zusammensetzungen enthaltend Pestizide, insbesondere Mittel zur Verbesserung der Wirkung der biologischen Aktivität von Pflanzenschutzmitteln (Akarizide, Bakterizide, Fungizide, Herbicide, Insektizide, Molluskide, Nematizide und Rodentizide).

10 Pflanzenschutzmittel sind chemische oder natürliche Substanzen, die in Pflanzenzellen, -gewebe oder parasitären Organismen in oder auf der Pflanze eindringen und diese schädigen und/oder zerstören.

Den größten Anteil an Pestiziden stellen Herbicide dar, gefolgt von Insektiziden  
15 und Fungiziden.

Die wichtigsten Herbicide sind chemische Substanzen, die auf das Transportsystem von Pflanzen, beispielsweise durch eine Hemmung von Photosynthese, Fettsäurebiosynthese oder Aminosäurebiosynthese, einwirken  
20 und zur Hemmung von Keimbildung und Wachstum bis zum Absterben der Pflanze führen.

Bekannte Pestizide sind beispielsweise Herbicide der Substanzklasse N-Phosphonomethylglycin (Glyphosate). Glyphosate werden als sehr  
25 umweltverträgliche und gleichzeitig hochwirksame und breit einsetzbare Herbicide in der Agrarwirtschaft in großen Mengen eingesetzt. Sie werden vorzugsweise als wasserlösliche Salze, beispielsweise als Alkalimetall-, Ammonium-, Alkylamin-, Alkylsulfonium-, Alkylphosphonium, Sulfonylamin- oder Aminoguanidinsalz oder auch als freie Säure in wässrigen Formulierungen, aber auch in fester Form mit  
30 Netzmitteln auf Blätter und Gräser aufgebracht, wo sie auf das Transportsystem der Pflanze einwirken und diese vernichten.

Die biologische Aktivität eines Pestizides kann anhand des Pflanzenwachstums bzw. der Schädigung der Pflanzen durch die Einwirkung des Wirkstoffes auf das Blatt oder über die Wurzeln in Abhängigkeit von der Wirkzeit und der Wirkkonzentration bestimmt werden. Ein generelles Problem ist, dass nur ein

- 5 Bruchteil des Wirkstoffes die gewünschte Aktivität entfaltet; der bei weitem größte Teil geht ungenutzt verloren.

Dieser ökologische und ökonomische Nachteil kann durch Zugabe von oberflächenaktiven Hilfsstoffen (Adjuvants) zu Pestizid-Formulierungen reduziert

- 10 werden.

Eine Verbesserung der Wirkung anionischer Pestizide kann, wie in WO 99/05914 beschrieben, dadurch erreicht werden, dass die anionische Wirksubstanz zusammen mit protonierten Polyaminen oder deren Derivaten als wässrige

- 15 kolloidale Dispersion formuliert wird.

US 5,750,468 lehrt, dass man die Konzentration von Glyphosat ohne Verminderung der biologischen Aktivität reduzieren kann, wenn man der Formulierung tertiäre oder quarternäre Etheramine zusetzt.

- 20

In US 5,616,811 werden alkoxylierte primäre Etheramine beansprucht und deren benetzende, emulgierende und tensidische Eigenschaften ausgelobt.

- 25

Dennoch ist man bestrebt, neue Zusammensetzungen oder Formulierungen von Pestiziden mit verbesserter Wirksamkeit zu entwickeln, die gleichzeitig wirtschaftlich, einfach zu handhaben und für Mensch und Umwelt gut verträglich sind.

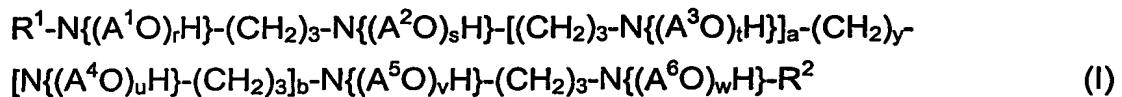
- 30

Überraschenderweise kann die Aufgabe dadurch gelöst werden, dass die Pestizid-Zusammensetzung neben dem Pestizid auch bestimmte alkoxylierte Amine enthält.

Gegenstand der Erfindung sind Zusammensetzungen enthaltend

a) ein oder mehrere Pestizide und

5 b) ein oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus Formel I



10 worin

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> jeweils unabhängig voneinander für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 6 bis 30 C-Atomen, bevorzugt 8 bis 19 C-Atomen, besonders bevorzugt für einen Talgfettrest

15 stehen,

A<sup>1</sup> bis A<sup>6</sup> jeweils unabhängig voneinander eine Gruppe der Formeln -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>- oder -C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>- sind,

20 r, s, t, u, v und w jeweils unabhängig voneinander eine Zahl von 1 bis 400 bedeuten,

die Summe der Zahlen r, s, t, u, v und w Werte von 10 bis 600, insbesondere von 100 bis 400 annimmt,

25 a und b jeweils unabhängig voneinander eine Zahl von 0 bis 10 bedeuten, und

y eine Zahl von 2 bis 10 ist.

30

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung umfassen die Verbindungen der Formel I vor- und nachstehend auch die Derivate, in denen ein oder mehrere N-Atome kein freies Elektronenpaar besitzen, sondern an diese N-Atome ein vierter

Rest Q gebunden ist, welcher aus H und linearen oder verzweigten Alkylgruppen mit 1 bis 6 C-Atomen, insbesondere H oder Methyl, ausgewählt ist. Innerhalb einer Verbindung können an verschiedene N-Atome verschiedene Reste Q gebunden sein. In den Verbindungen, die einen oder mehrere dieser Reste Q enthalten,

- 5 tragen die N-Atome, an die die Reste Q gebunden sind, eine positive Ladung.

Entsprechende Gegenionen P können ausgewählt sein aus Chlorid, Bromid, Iodid, Fluorid, Sulfat, Hydrogensulfat, Carbonat, Hydrogencarbonat, Phosphat, Mono- und Di-Hydrogenphosphat, Pyrophosphat, Metaphosphat, Nitrat, Methylsulfat,

- 10 Phosphonat, Methylphosphonat, Methansulfonat, Methylsulfonat, Ethansulfonat oder aus anionischen Verbindungen der Formeln  $R^6SO_3^-$ ,  $R^7SO_4^-$  oder  $R^6COO^-$  worin  $R^6$  und  $R^7$  lineares oder verzweigtes  $C_8-C_{20}$ -, vorzugsweise  $C_{10}-C_{18}$ -Alkyl, und  $R^7$  zusätzlich auch  $C_7-C_{18}$ -Alkylphenyl bedeuten. Diese Struktureinheit wird im folgenden vereinfacht durch die Schreibweise {QP} wiedergegeben.

15

Die entsprechenden Derivate der Verbindungen der Formel I können demzufolge vereinfacht z.B. wie folgt durch Formel Ia beschrieben werden



- 20  $[N\{Q^4P^4\}\{(A^4O)_uH\}-(CH_2)_3]_b-N\{Q^5P^5\}\{(A^5O)_vH\}-(CH_2)_3-N\{Q^6P^6\}\{(A^6O)_wH\}-R^2$

(Ia)

worin

- 25  $R^1, R^2, A^1$  bis  $A^6$ ,  $r, s, t, u, v, w, a, b$  und  $y$  die oben angegebenen Bedeutungen besitzen,

$Q^1, Q^2, Q^3, Q^4, Q^5$  und  $Q^6$  jeweils unabhängig voneinander H oder eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen sind und

30

$P^1, P^2, P^3, P^4, P^5$  und  $P^6$  jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind aus Chlorid, Bromid, Iodid, Fluorid, Sulfat, Hydrogensulfat, Carbonat, Hydrogencarbonat, Phosphat, Mono- und Di-Hydrogenphosphat,

Pyrophosphat, Metaphosphat, Nitrat, Methylsulfat, Phosphonat, Methylphosphonat, Methandisulfonat, Methylsulfonat, Ethansulfonat oder aus anionischen Resten der Formeln  $R^6SO_3^e$ ,  $R^7SO_4^e$  oder  $R^6COO^e$  worin 5  $R^6$  und  $R^7$  lineares oder verzweigtes C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>-, vorzugsweise C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, und  $R^7$  zusätzlich auch C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylphenyl bedeuten.

Als bevorzugte Reste P seien z.B. Laurylsulfat und Cumolsulfat genannt.

In den Verbindungen der Formel I bedeuten die Reste R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> vorzugsweise 10 einen Kokosfettrest oder einen Talgfettrest.

Unter den alkoxylierten Aminen gemäß Formel I sind solche bevorzugt, worin 15 R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> jeweils unabhängig voneinander ein Alkylrest mit 8 bis 19 C-Atomen, insbesondere ein Talgfettrest, sind,

A<sup>1</sup> bis A<sup>6</sup> jeweils unabhängig voneinander eine Gruppe der Formeln -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>- oder -C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>- sind,  
20 r, s, t, u, v und w jeweils unabhängig voneinander eine Zahl von 1 bis 400 bedeuten,

die Summe der Zahlen r, s, t, u, v und w Werte von 10 bis 600, insbesondere von 25 100 bis 400 und besonders bevorzugt von 250 bis 350 annimmt,

a und b jeweils unabhängig voneinander eine Zahl von 0 bis 10, bevorzugt 0, sind, und

y 30 2 bedeutet.

In den alkoxylierten Aminen der Formel I sind die Polyalkoxygruppen Polyethoxy- oder Polypropoxy- oder Etylenoxid/Propylenoxid- (EO/PO-) Blockcopolymere oder EO/PO-Random-Copolymere. Innerhalb einer Kette können 1 bis 400 EO-

bzw. PO- bzw. EO/PO-Einheiten in statistischer Verteilung vorkommen. Insgesamt kann die Verbindung der Formel I 10 bis 600, bevorzugt 100 bis 400, besonders bevorzugt 250 bis 350 EO- bzw. PO- bzw. EO/PO-Einheiten enthalten.

- 5    Überraschenderweise lassen sich mit alkoxylierten Aminen gemäß Formel I sowohl feste als auch flüssige Pestizidformulierungen mit ausgezeichnetem Löslichkeitsverhalten in Wasser herstellen. Ein weiterer anwendungstechnischer Vorteil ist die hohe Phasenstabilität hochkonzentrierter wässriger Formulierungen aus anionischen Pestiziden, insbesondere Glyphosaten in Salzform,
- 10   gegebenenfalls agrochemischen Salzen und alkoxyliertem Amin gemäß Formel I. Ein Auskristallisieren der ionischen Komponenten bei der Zugabe von alkoxyliertem Amin erfolgt auch bei längerer Lagerzeit nicht.

- Neben der hohen Elektrolytstabilität zeigt das erfindungsgemäß eingesetzte
- 15   Adjuvant eine Verbesserung der Kompatibilität und eine Verbesserung der biologischen Aktivität des Wirkstoffes in den Pflanzen.

- Die erfindungsgemäß als Adjuvants in Pestizidformulierungen eingesetzten alkoxylierten Amine gemäß der Formel I werden in einer mehrstufigen Synthese
- 20   hergestellt, beispielsweise wie folgt.

- Primäres Alkylamin, beispielsweise Kokosamin oder Talgfettamin, wird mit oder ohne Katalysator unter N<sub>2</sub> vorgelegt und bei einer Temperatur von 40°C bis 90°C Acrylnitril innerhalb von 1 bis 2 Stunden zudosiert, wobei das Molverhältnis Amin zu Nitril von 1 zu 0,95 bis 1 zu 1,20 beträgt. Die Reaktion ist exotherm. Nach beendeter Zugabe wird 2 bis 6 Stunden bei Reaktionstemperatur nachgerührt. Das entstandene Nitril wird zuerst mit verdünnter Natronlauge und dann mit Wasser gewaschen. Die Hydrierung des Nitrils geschieht nach Standardbedingungen (Schüttelautoklav) mit einem geeigneten Katalysator, z.B.
- 25   Raney-Nickel, bei 70°C bis 120°C in Anwesenheit von Ammoniak und einem Wasserstoffdruck von 150 bis 180 bar bis zur Druckkonstanz. Nach Filtration des Autoklaveninhaltes wird das erhaltene Amin im Wasserstrahlvakuum destilliert.
  - 30

Das erhaltene Amin kann weiter umgesetzt werden, z.B. kann es in analoger Weise erneut mit Acrylnitril umgesetzt und zum Triamin hydriert werden. Das erhaltene Triamin kann durch weitere Umsetzung mit Acrylnitril und nachfolgender Hydrierung zum Tetramin umgesetzt werden, etc.

5

Zur Herstellung alkoxylierter Amine gemäß der Formel I wird das durch Umsetzung mit Acrylnitril und anschließender Hydrierung erhaltene Amin mit Propanol-2 unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre vorgelegt und Dialdehyd, beispielsweise Glyoxallösung im Molverhältnis Amin zu Dialdehyd von 1 zu 0,45 bis 1 zu 0,55

- 10 unter Röhren zugetropft, wobei die Reaktionstemperatur 30°C bis 50°C nicht überschreiten darf. Die Nachreaktion findet bei 50°C bis 70°C innerhalb von 2 bis 4 Stunden statt. Die gebildete Schiffsche Base wird unter Standard-Hydrierbedingungen (Rührautoklav, Hydrierkatalysator, z.B. Raney-Nickel) bei 70 bis 100 bar Wasserstoffdruck und 70°C bis 90°C bis zur Druckkonstanz hydriert.
- 15 Das gebildete Polyamin wird filtriert und zur Entfernung des Propanol-2/Wasser Gemisches zuerst bei Normaldruck und dann im Wasserstrahlvakuum abdestilliert.

- Zur Alkoxylierung wird trockenes Polyamin unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre vorgelegt und in 2 Stufen ohne und mit einem geeigneten basischen Katalysator, z.B. NaOH bei 20 140 bis 200°C alkoxyliert. Dabei wird Ethylenoxid und/oder Propylenoxid schrittweise bis zum gewünschten Alkoxylierungsgrad (Aminzahl) addiert. Die Nachreaktion beträgt je nach Alkylenoxid 1 bis 3 Stunden.

- 25 Die entsprechenden Derivate der Verbindungen der Formel I, die Verbindungen der Formel Ia, in denen an ein oder mehrere N-Atome ein oder mehrere Reste Q gebunden sind, können z.B. aus den Verbindungen der Formen I nach Methoden, die dem Fachmann geläufig sind, hergestellt werden, beispielsweise durch entsprechende Umsetzung der Verbindungen der Formel I mit HCl oder Methylchlorid.

30

Erfindungsgemäß eignen sich die alkoxylierten Amine der Formel I als Adjuvant in Pestizidformulierung zur Verbesserung der biologischen Aktivität von Herbiziden, Insektiziden, Fungiziden, Akariziden, Bakteriziden, Molluskiden, Nematiziden und

Rodentiziden. In einer bevorzugten Ausführungsform werden diese Verbindungen Herbizidformulierungen zugesetzt. Geeignete Herbizide sind, ohne die Erfindung auf diese einzuschränken, Acifluorfen, Asulam, Benazolin, Bentazone, Bilanafos, Bromacil, Bromoxynil, Chloramben, Clopyralid, 2,4-D, 2,4-DB, Dalapon, Dicamba,

- 5 Dichlorprop, Diclofop, Endothall, Fenac, Fenoxyprop, Flamprop, Fluazifop, Flumiclorac, Fluoroglycofen, Fomesafen, Fosamine, Glufosinate, Haloxyfop, Imazapic, Imazamethabenz, Imazamox, Imazapyr, Imazaquin, Imazethapyr, Ioxynil, MCPA, MCPB, Mecoprop, Methylarsensäure, Naptalam, Picloram, Quinclorac, Quizalofop, 2,3,6-TBA, TCA.

10

Bevorzugte Pestizide sind Herbizide der Substanzklasse N-Phosphonomethyl-glycin (Glyphosate). Unter den Glyphosaten sind die freie Säure und insbesondere die wasserlöslichen Salze bevorzugt. Unter den wasserlöslichen Salzen sind wiederum die Alkalimetall-, Ammonium-, Alkylamin-, Alkylsulfonium-,

- 15 Alkylphosphonium, Sulfonylamin- und Aminoguanidinsalze bevorzugt. Hierbei bedeutet „Alkylamin“ besonders bevorzugt „Isopropylamin“.

Der Gehalt an Verbindungen der Formel I in den erfindungsgemäßigen Pestizidzubereitungen kann innerhalb großer Grenzen variieren. Bevorzugt sind 20 folgende Formulierungen.

Konzentrat-Formulierungen, die vor dem Gebrauch verdünnt werden („ready-to-use“- oder „built-in“-Zusammensetzung), enthalten das Pestizid vorzugsweise in den Gewichtsmengen 5 bis 60 %, besonders bevorzugt 20 bis 40 % und 25 Verbindungen der Formel I vorzugsweise in den Mengen von 5 bis 50 Gew.-%. Diese Mengenangaben beziehen sich auf die gesamte Konzentrat-Formulierung.

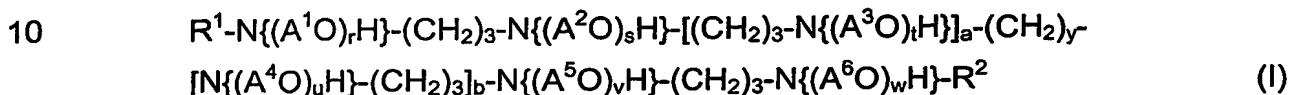
Alternativ können die erfindungsgemäßigen Formulierungen in fester Form als Pulver, Pellets, Tabletten oder Granulate hergestellt werden, die vor dem 30 Gebrauch in Wasser gelöst werden. Feste Zubereitungen enthalten das Pestizid vorzugsweise in den Gewichtsmengen von 20 bis 80 %, besonders bevorzugt von 50 bis 75 %, insbesondere bevorzugt von 60 bis 70 % und Verbindungen der Formel I vorzugsweise in den Gewichtsmengen von 5 bis 80 %, besonders

bevorzugt von 30 bis 60 %. Diese Mengenangaben beziehen sich auf die gesamte feste Zubereitung.

Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung

5

- a) eines oder mehrerer Pestizide und
- b) einer oder mehrerer Verbindungen ausgewählt aus Formel I



worin

15  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  jeweils unabhängig voneinander für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 6 bis 30 C-Atomen stehen,

$\text{A}^1$  bis  $\text{A}^6$  jeweils unabhängig voneinander eine Gruppe der Formeln  $-\text{C}_2\text{H}_4-$  oder  $-\text{C}_3\text{H}_6-$  sind,

20

$r$ ,  $s$ ,  $t$ ,  $u$ ,  $v$  und  $w$  jeweils unabhängig voneinander eine Zahl von 1 bis 400 bedeuten,

die Summe der Zahlen  $r$ ,  $s$ ,  $t$ ,  $u$ ,  $v$  und  $w$  Werte von 10 bis 600 annimmt,

25

$a$  und  $b$  jeweils unabhängig voneinander eine Zahl von 0 bis 10 bedeuten,

und

$y$  eine Zahl von 2 bis 10 ist,

30

und wobei die Verbindungen der Formel I auch solche Derivate umfassen, in denen an ein oder mehrere N-Atome ein vierter Rest gebunden ist, der aus H und linearen oder verzweigten Alkylgruppen mit 1 bis 6 C-Atomen

ausgewählt ist und die Gegenionen dieser Derivate ausgewählt sind aus Chlorid, Bromid, Iodid, Fluorid, Sulfat, Hydrogensulfat, Carbonat, Hydrogencarbonat, Phosphat, Mono- und Di-Hydrogenphosphat, Pyrophosphat, Metaphosphat, Nitrat, Methylsulfat, Phosphonat, 5 Methylphosphonat, Methandisulfonat, Methylsulfonat, Ethansulfonat oder aus anionischen Verbindungen der Formeln  $R^6SO_3^-$ ,  $R^7SO_4^-$  oder  $R^6COO^-$  worin  $R^6$  und  $R^7$  lineares oder verzweigtes  $C_8-C_{20}$ -, vorzugsweise  $C_{10}-C_{18}$ -Alkyl, und  $R^7$  zusätzlich auch  $C_7-C_{18}$ -Alkylphenyl bedeuten,

10 zur Kontrolle und/oder Bekämpfung von Unkraut.

Hierbei können das oder die Pestizide und die eine oder die mehreren Verbindungen der Formel I auch in Form einer sogenannten „Tank-mix“-Zusammensetzung vorliegen. In einer derartigen Zusammensetzung liegen sowohl 15 das oder die Pestizide und die eine oder die mehreren Verbindungen der Formel I getrennt voneinander vor. Beide Zusammensetzungen werden vor der Ausbringung, in der Regel kurz vorher, miteinander vermischt. Im "Tank-mix"-Verfahren liegt das Pestizid vor der Vermischung bevorzugt in Wasser oder in einem organischen Lösungsmittel, z.B. in aromatischen oder aliphatischen 20 Kohlenwasserstoffen wie Toluol, Xylol oder Solvesso, halogenierten Kohlenwasserstoffen wie Tetrachlormethan, Chloroform, Methylenchlorid oder Dichlorethan oder methylierten Ölen wie Methylestern des Soja- oder Rapsöls, vor. Im "Tank-mix"-Verfahren liegt die Verbindung der Formel I vor der Vermischung bevorzugt in Substanz oder in Wasser vor. In einer bevorzugten 25 Ausführungsform liegen sowohl das oder die Pestizide als auch die eine oder die mehreren Verbindungen der Formel I in Wasser vor.

In der Spritzbrühe ist die Konzentration des oder der Pestizide vorzugsweise von 0,001 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,025 bis 3 Gew.-% und 30 insbesondere bevorzugt von 0,025 bis 2 Gew.-% bezogen auf die gesamte Spritzbrühe. Die Konzentration der einen oder der mehreren Verbindungen der Formel I in der Spritzbrühe ist vorzugsweise von 0,01 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,1 bis 2 Gew.-% und insbesondere bevorzugt von 0,2 bis

1 Gew.-% bezogen auf die gesamte Spritzbrühe. Das Verhältnis Adjuvant zu Pestizid in der Spritzbrühe ist vorzugsweise von 1:10 bis 500:1, besonders bevorzugt von 1:4 bis 4:1.

- 5 Die erfindungsgemäßen Formulierungen können Verdickungsmittel, Antigelmittel, Frostmittel, Lösungsmittel, Dispergiermittel, Emulgatoren, Konservierungsmittel, weitere Adjuvants, Bindemittel, Antischäummittel, Verdünner, Sprengmittel und Netzmittel enthalten. Als Verdickungsmittel können Xanthan gum und/oder Cellulose, beispielsweise Carboxy-, Methyl-, Ethyl- oder Propylcellulose in den Gewichtsmengen von 0,01 bis 5 %, bezogen auf das fertige Mittel, eingesetzt werden. Als Lösungsmittel eignen sich Monopropylenglycol, tierische und mineralische Öle. Als Dispergiermittel und Emulgator eignen sich nichtionische, amphotere, kationische und anionische Tenside. Als Konservierungsmittel können organische Säuren und ihre Ester, beispielsweise Ascorbinsäure,
- 10 15 Ascorbinpalmitat, Sorbat, Benzoësäure, Methyl- und Propyl-4-hydroxybenzoat, Propionate, Phenol, beispielsweise 2-Phenylphenat, 1,2-Benzisothiazolin-3-on, Formaldehyd, schwefelige Säure und deren Salze eingesetzt werden. Als Entschäumer eignen sich Polysilicone. Weitere Adjuvants können Polyglycerinester, Alkoholethoxylate, Alkylpolysacharide, Fettaminethoxylate,
- 20 25 30 Sorbitan- und Sorbitolethoxylatderivate und Derivate der Alk(en)ylbernsteinsäureanhydrid sein. Das Mischungsverhältnis dieser Adjuvants zu den erfindungsgemäß eingesetzten alkoxylierten Aminen gemäß Formel I kann im Bereich von 1:10 bis 10:1 liegen. Für feste Formulierungen kommen als Bindemittel Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylalkohol, Carboxymethylcellulose, Zucker, beispielsweise Sucrose, Sorbitol oder Stärke in Betracht. Als Verdünner, Absorber oder Träger eignen sich Carbon Black, Talg, Kaolin, Aluminium-, Calcium- oder Magnesiumstearat, Natriumtripolyphosphat, Natriumtetraborat, Natriumsulphat, Silikate und Natriumbenzoat. Als Sprengmittel wirken Cellulose, beispielsweise Carboxymethylcellulose, Polyvinylpyrrolidon, Natrium- oder Kaliumacetat, Carbonate, Bicarbonate, Sesquicarbonate, Ammoniumsulphat oder Kaliumhydrogenphosphat. Als Netzmittel können Alkoholethoxylate/-propoxylate verwendet werden.

Ein großer anwendungstechnischer Vorteil ist die hohe Salzstabilität der erfindungsgemäßen Pestizid-Formulierungen mit alkoxylierten Aminen gemäß Formel I im wässrigen Medium auch bei hoher Pestizid-Konzentration.

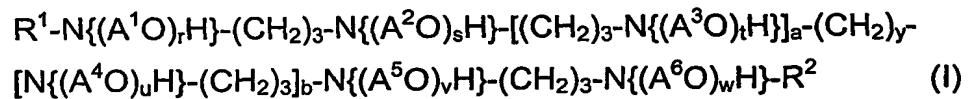
In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthalten die

- 5 erfindungsgemäßen Pestizidzubereitungen neben dem Wirkstoff und einem oder mehreren alkoxylierten Aminen gemäß Formel I agrochemische Salze, bevorzugt Ammoniumsalze, besonders bevorzugt Ammoniumsulfat, Ammoniumnitrat, Ammoniumphosphat, Ammoniumthiocyanat und/oder Ammoniumchlorid.
- 10 Die erfindungsgemäßen Formulierungen können nach den üblichen Methoden angewandt werden. Wässrige Konzentrate und feste Formulierungen werden vor dem Ausbringen mit der entsprechenden Menge an Wasser verdünnt. Pro Hektar werden Pestizidmengen im Bereich von 0,1 bis 5 kg, bevorzugt 0,3 bis 2,5 kg ausgebracht. Der Anteil des erfindungsgemäßen Adjuvant liegt im Bereich
- 15 von 0,002 bis ca. 1,0 kg/ha. Das Volumen der für die Aussprühung erstellten Pestizidformulierung liegt bevorzugt im Bereich von 50 bis 1000 l/ha, kann aber für spezielle Ausbringungsmethoden, beispielsweise für "control droplet application", auch 10 bis 50 l/ha sein.

**Patentansprüche:****1. Zusammensetzung enthaltend**

5           a) ein oder mehrere Pestizide und

b) eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus Formel I



worin

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> jeweils unabhängig voneinander für einen linearen oder  
15           verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 6 bis 30 C-Atomen stehen,

A<sup>1</sup> bis A<sup>6</sup> jeweils unabhängig voneinander eine Gruppe der Formeln  
-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>- oder -C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>- sind,

20           r, s, t, u, v und w jeweils unabhängig voneinander eine Zahl von 1 bis  
400 bedeuten,

die Summe der Zahlen r, s, t, u, v und w Werte von 10 bis 600 annimmt,

25           a und b jeweils unabhängig voneinander eine Zahl von 0 bis 10  
bedeuten  
und

y        eine Zahl von 2 bis 10 ist,

30           und wobei die Verbindungen der Formel I auch solche Derivate  
umfassen, in denen an ein oder mehrere N-Atome ein vierter Rest  
gebunden ist, der aus H und linearen oder verzweigten Alkylgruppen

mit 1 bis 6 C-Atomen ausgewählt ist und die Gegenionen dieser Derivate ausgewählt sind aus Chlorid, Bromid, Iodid, Fluorid, Sulfat, Hydrogensulfat, Carbonat, Hydrogencarbonat, Phosphat, Mono- und Di-Hydrogenphosphat, Pyrophosphat, Metaphosphat, Nitrat, Methylsulfat, Phosphonat, Methylphosphonat, Methandisulfonat, Methylsulfonat, Ethansulfonat oder aus anionischen Verbindungen der Formeln R<sup>6</sup>SO<sub>3</sub><sup>e</sup>, R<sup>7</sup>SO<sub>4</sub><sup>e</sup> oder R<sup>6</sup>COO<sup>e</sup> worin R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> lineares oder verzweigtes C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, und R<sup>7</sup> zusätzlich auch C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylphenyl bedeuten.

5

10

2. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das oder die Pestizide ausgewählt sind aus der Substanzklasse N-Phosphonomethyl-glycin (Glyphosat).

15

3. Zusammensetzung gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass Glyphosat als freie Säure oder als Alkalimetall-, Ammonium-, Alkylamin-, Alkylsulfonium-, Alkylphosphonium, Sulfonylamin- oder Aminoguanidinsalz vorliegt.

20

4. Zusammensetzung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie Verbindungen der Formel I enthält, worin R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> jeweils unabhängig voneinander ein Alkylrest mit 8 bis 19 C-Atomen sind,

25

A<sup>1</sup> bis A<sup>6</sup> jeweils unabhängig voneinander eine Gruppe der Formeln -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>- oder -C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>- sind,

30

r, s, t, u, v und w jeweils unabhängig voneinander eine Zahl von 1 bis 400 bedeuten,

die Summe der Zahlen r, s, t, u, v und w Werte von 10 bis 600 annimmt,

a und b jeweils unabhängig voneinander eine Zahl von 0 bis 10 sind und

y 2 bedeutet.

5 5. Zusammensetzung gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass a  
und b 0 sind.

6. Zusammensetzung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5,  
dadurch gekennzeichnet, dass R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> ein Talgfettrest sind.

10 7. Zusammensetzung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6,  
dadurch gekennzeichnet, dass sie als eine vor dem Gebrauch zu  
verdünnende Konzentrat-Formulierung vorliegt und 5 bis 60 Gew.-%  
Pestizid und 5 bis 50 Gew.-% einer oder mehrerer Verbindungen der  
15 Formel I enthält.

8. Zusammensetzung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6,  
dadurch gekennzeichnet, dass sie als eine vor dem Gebrauch in Wasser zu  
lösende feste Formulierung vorliegt und 20 bis 80 Gew.-% Pestizid und 5  
20 bis 80 Gew.-% einer oder mehrerer Verbindungen der Formel I enthält.

9. Zusammensetzung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6,  
dadurch gekennzeichnet, dass sie als Spritzbrühe vorliegt und 0,001 bis  
10 Gew.-% Pestizid und 0,01 bis 10 Gew.-% einer oder mehrerer  
25 Verbindungen der Formel I enthält.

10. Zusammensetzung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9,  
dadurch gekennzeichnet, dass sie agrochemische Salze, vorzugsweise  
Ammoniumsalze, enthält.

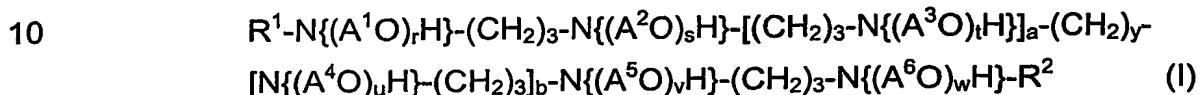
30 11. Zusammensetzung gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die  
agrochemischen Salze ausgewählt sind aus Ammoniumsulfat,

Ammoniumnitrat, Ammoniumphosphat, Ammoniumthiocyanat und/oder Ammoniumchlorid.

12. Verwendung

5

- a) eines oder mehrerer Pestizide und
- b) einer oder mehrerer Verbindungen ausgewählt aus Formel I



worin

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> jeweils unabhängig voneinander für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 6 bis 30 C-Atomen stehen,

A<sup>1</sup> bis A<sup>6</sup> jeweils unabhängig voneinander eine Gruppe der Formeln -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>- oder -C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>- sind,

20 r, s, t, u, v und w jeweils unabhängig voneinander eine Zahl von 1 bis 400 bedeuten,

die Summe der Zahlen r, s, t, u, v und w Werte von 10 bis 600 annimmt,

25 a und b jeweils unabhängig voneinander eine Zahl von 0 bis 10 bedeuten und

y eine Zahl von 2 bis 10 ist

30

und wobei die Verbindungen der Formel I auch solche Derivate umfassen, in denen an ein oder mehrere N-Atome ein vierter Rest

gebunden ist, der aus H und linearen oder verzweigten Alkylgruppen mit 1 bis 6 C-Atomen ausgewählt ist und die Gegenionen dieser Derivate ausgewählt sind aus Chlorid, Bromid, Iodid, Fluorid, Sulfat, Hydrogensulfat, Carbonat, Hydrogencarbonat, Phosphat, Mono- und Di-Hydrogenphosphat, Pyrophosphat, Metaphosphat, Nitrat, Methylsulfat, Phosphonat, Methylphosphonat, Methandisulfonat, Methylsulfonat, Ethansulfonat oder aus anionischen Verbindungen der Formeln R<sup>6</sup>SO<sub>3</sub><sup>e</sup>, R<sup>7</sup>SO<sub>4</sub><sup>e</sup> oder R<sup>6</sup>COO<sup>e</sup> worin R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> lineares oder verzweigtes C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, und R<sup>7</sup> zusätzlich auch C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylphenyl bedeuten,

10

zur Kontrolle und/oder Bekämpfung von Unkraut.

15

13. Verwendung gemäß Anspruch 12 im Tank-mix-Verfahren.
14. Verwendung gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass das oder die Pestizide in Wasser oder einem organischen Lösungsmittel vorliegen und die Verbindung oder die Verbindungen gemäß Formel I in Substanz oder in Wasser vorliegen und die genannten Substanzen vor der Ausbringung miteinander vermischt werden.
20. 15. Verwendung gemäß Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass das oder die Pestizide und die eine oder mehreren Verbindungen gemäß Formel I in Wasser vorliegen.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
EP 03/11697

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 A01N25/30 A01N57/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, EPO-Internal

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 40 19 362 A (RHONE POULENC AGROCHIMIE) 3 January 1991 (1991-01-03) page 2, line 3554; example 1 ----	1-15
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 198523 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A25, AN 1985-138929 XP002270129 & JP 60 075324 A (NEOS KK), 27 April 1985 (1985-04-27) abstract ----	1-15
A	EP 0 417 896 A (TAKEMOTO OIL & FAT CO LTD) 20 March 1991 (1991-03-20) page 2, line 32 -page 3, line 1 page 3, line 33-52; tables 1,2 ----	1-15 -/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

12 February 2004

Date of mailing of the International search report

26/02/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Klaver, J

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

EP 03/11697

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 02 43492 A (GRIFFITHS PAUL LESLIE ; MARTIN ASHLEY SCOTT (AU); HUNTSMAN CORP AUS) 6 June 2002 (2002-06-06) page 3, line 25-31 page 8, line 20 -page 9, line 14; examples 1-3,7-9,12-14 ----	1-15
A	WO 96 32839 A (MONSANTO CO) 24 October 1996 (1996-10-24) cited in the application page 6, line 7 -page 7, line 3 -----	1-15

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
/EP 03/11697

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
DE 4019362	A	03-01-1991		FR 2648316 A1 AU 5756590 A BR 9002986 A CA 2019087 A1 DE 4019362 A1 DK 149390 A GB 2233229 A ,B GR 90100459 A HU 54023 A2 IE 902130 A1 IT 1248734 B JP 3034901 A LU 87747 A1 NL 9001407 A PT 94414 A SE 9002166 A ZA 9004785 A		21-12-1990 03-01-1991 20-08-1991 20-12-1990 03-01-1991 21-12-1990 09-01-1991 15-11-1991 28-01-1991 02-01-1991 26-01-1995 14-02-1991 18-02-1991 16-01-1991 08-02-1991 21-12-1990 24-04-1991
JP 60075324	A	27-04-1985		NONE		
EP 0417896	A	20-03-1991		DE 69014037 D1 DE 69014037 T2 EP 0417896 A1 JP 2044876 C JP 3130202 A JP 7074124 B US 5360783 A		15-12-1994 20-07-1995 20-03-1991 09-04-1996 04-06-1991 09-08-1995 01-11-1994
WO 0243492	A	06-06-2002		WO 0243492 A1 AU 2300802 A CA 2430381 A1 EP 1339283 A1		06-06-2002 11-06-2002 06-06-2002 03-09-2003
WO 9632839	A	24-10-1996		US 5750468 A AT 187602 T AU 691425 B2 AU 5325196 A BR 9608102 A CA 2214376 A1 CA 2318657 A1 CN 1187105 A ,B CZ 9703327 A3 DE 69605660 D1 DE 69605660 T2 DK 820231 T3 EP 0820231 A2 ES 2142055 T3 GR 3032560 T3 HK 1014831 A1 HU 9801372 A2 JP 3015107 B2 JP 10513478 T KR 250404 B1 NZ 305278 A PL 322682 A1 PT 820231 T RO 117139 B1 RU 2190329 C2		12-05-1998 15-01-2000 14-05-1998 07-11-1996 20-07-1999 24-10-1996 24-10-1996 08-07-1998 18-02-1998 20-01-2000 13-07-2000 27-03-2000 28-01-1998 01-04-2000 31-05-2000 31-05-2002 28-09-1998 06-03-2000 22-12-1998 01-04-2000 25-02-1999 16-02-1998 31-05-2000 30-11-2001 10-10-2002

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International Application No

EP 03/11697

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9632839	A	TR 9701141 T1	21-02-1998
		WO 9632839 A2	24-10-1996
		US RE37866 E1	01-10-2002
		ZA 9602816 A	02-10-1996

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

EP 03/11697

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 A01N25/30 A01N57/20

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestpräfertstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestpräfertstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 40 19 362 A (RHONE POULENC AGROCHIMIE) 3. Januar 1991 (1991-01-03) Seite 2, Zeile 3554; Beispiel 1 ----	1-15
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 198523 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A25, AN 1985-138929 XP002270129 & JP 60 075324 A (NEOS KK), 27. April 1985 (1985-04-27) Zusammenfassung ----	1-15
A	EP 0 417 896 A (TAKEMOTO OIL & FAT CO LTD) 20. März 1991 (1991-03-20) Seite 2, Zeile 32 -Seite 3, Zeile 1 Seite 3, Zeile 33-52; Tabellen 1,2 ----	1-15 -/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \*&\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche	Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts
12. Februar 2004	26/02/2004
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  Klaver, J

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

7EP 03/11697

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 02 43492 A (GRIFFITHS PAUL LESLIE ;MARTIN ASHLEY SCOTT (AU); HUNTSMAN CORP AUS) 6. Juni 2002 (2002-06-06) Seite 3, Zeile 25-31 Seite 8, Zeile 20 -Seite 9, Zeile 14; Beispiele 1-3,7-9,12-14 -----	1-15
A	WO 96 32839 A (MONSANTO CO) 24. Oktober 1996 (1996-10-24) in der Anmeldung erwähnt Seite 6, Zeile 7 -Seite 7, Zeile 3 -----	1-15

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internationales Aktenzeichen

EP 03/11697

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 4019362	A	03-01-1991		FR 2648316 A1 AU 5756590 A BR 9002986 A CA 2019087 A1 DE 4019362 A1 DK 149390 A GB 2233229 A ,B GR 90100459 A HU 54023 A2 IE 902130 A1 IT 1248734 B JP 3034901 A LU 87747 A1 NL 9001407 A PT 94414 A SE 9002166 A ZA 9004785 A		21-12-1990 03-01-1991 20-08-1991 20-12-1990 03-01-1991 21-12-1990 09-01-1991 15-11-1991 28-01-1991 02-01-1991 26-01-1995 14-02-1991 18-02-1991 16-01-1991 08-02-1991 21-12-1990 24-04-1991
JP 60075324	A	27-04-1985		KEINE		
EP 0417896	A	20-03-1991		DE 69014037 D1 DE 69014037 T2 EP 0417896 A1 JP 2044876 C JP 3130202 A JP 7074124 B US 5360783 A		15-12-1994 20-07-1995 20-03-1991 09-04-1996 04-06-1991 09-08-1995 01-11-1994
WO 0243492	A	06-06-2002		WO 0243492 A1 AU 2300802 A CA 2430381 A1 EP 1339283 A1		06-06-2002 11-06-2002 06-06-2002 03-09-2003
WO 9632839	A	24-10-1996		US 5750468 A AT 187602 T AU 691425 B2 AU 5325196 A BR 9608102 A CA 2214376 A1 CA 2318657 A1 CN 1187105 A ,B CZ 9703327 A3 DE 69605660 D1 DE 69605660 T2 DK 820231 T3 EP 0820231 A2 ES 2142055 T3 GR 3032560 T3 HK 1014831 A1 HU 9801372 A2 JP 3015107 B2 JP 10513478 T KR 250404 B1 NZ 305278 A PL 322682 A1 PT 820231 T RO 117139 B1 RU 2190329 C2		12-05-1998 15-01-2000 14-05-1998 07-11-1996 20-07-1999 24-10-1996 24-10-1996 08-07-1998 18-02-1998 20-01-2000 13-07-2000 27-03-2000 28-01-1998 01-04-2000 31-05-2000 31-05-2002 28-09-1998 06-03-2000 22-12-1998 01-04-2000 25-02-1999 16-02-1998 31-05-2000 30-11-2001 10-10-2002

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

EP 03/11697

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9632839	A	TR 9701141 T1	21-02-1998
		WO 9632839 A2	24-10-1996
		US RE37866 E1	01-10-2002
		ZA 9602816 A	02-10-1996